

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/48955
C08J 9/16, 9/12, B29C 44/10 // C08L 25/06		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. September 1999 (30.09.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP99/01841	(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	19. März 1999 (19.03.99)	
(30) Prioritätsdaten:	198 13 108.9 25. März 1998 (25.03.98)	DE
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>):	BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>):	GLÜCK, Guiscard [DE/DE]; An den Mühlwegen 11, D-55129 Mainz (DE). HAHN, Klaus [DE/DE]; Im Bügen 9, D-67281 Kirchheim (DE). DODEL, Peter [DE/DE]; Herrengasse 30, D-76835 Rhodt (DE).	<i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(74) Gemeinsamer Vertreter:	BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING WATER EXPANDABLE STYRENE POLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WASSEREXPANDIERBARER STYROLPOLYMERISATE

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing styrene polymers containing water as only inflating agent by mixing a polystyrene melt with water and an emulsifier in an extruder, expressing the molten mass in a water bath and granulating the cooled extrudate.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasser als einzigem Treibmittel enthaltenden Styrolpolymerisaten durch Vermischen einer Polystyrol-Schmelze mit Wasser und einem Emulgierhilfsmittel in einem Extruder, Auspressen der Schmelze in ein Wasserbad und Granulierung des abgekühlten Stranges.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PL	Polen		
CN	China	KZ	Kasachstan	PT	Portugal		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SE	Schweden		
EE	Estland			SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung wasserexpandierbarer Styrolpolymerisate

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wasserexpandierbarer Styrolpolymerisate (WEPS) durch Extrusion von Polystyrol unter Zusatz von Wasser.

- 10 Teilchenförmige expandierbare Styrolpolymerisate (EPS) können z.B. hergestellt werden durch Extrusion von Polystyrol unter Zusatz eines flüchtigen organischen Treibmittels. Übliche Treibmittel sind Kohlenwasserstoffe, insbesondere Pentan. Aus Umweltschutzgründen muß bei der Herstellung und Verarbeitung von EPS 15 emittiertes Pentan wieder aufgefangen werden. Dies ist aufwendig und kostenintensiv. Es ist daher sinnvoll, diese organischen Substanzen längerfristig durch unbedenklichere Treibmittel zu ersetzen, beispielsweise durch Wasser.
- 20 In einer Dissertation der Universität Eindhoven "Water Expandable Polystyrene" von J.J. Crevecoeur aus dem Jahr 1997 ist ein Verfahren zur Herstellung von WEPS beschrieben, bei dem zunächst Wasser in feiner Verteilung in Styrol mit Hilfe von oberflächenaktiven Substanzen emulgiert, das Styrol bis zu einem Umsatz von 25 50 % polymerisiert, die Mischung unter Phasenumkehr in Wasser suspendiert und das Styrol schließlich mit Hilfe von Peroxid-Initiatoren auspolymerisiert wird. Als oberflächenaktive Substanzen werden amphiphile Emulgatoren eingesetzt, z.B. Natrium-Bis-(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat oder Natrium-Styrolsulfonat oder 30 Blockcopolymere aus Polystyrol-Blöcken und Polystyrolsulfonat-Blöcken. Alle diese Substanzen weisen sowohl einen hydrophilen als auch einen hydrophoben Rest auf und sind daher in der Lage, Wasser in Styrol zu emulgieren.
- 35 Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß es in zwei Stufen durchgeführt wird: Erst wird Wasser in der Styrol/Polystyrol-Mischung emulgiert, dann wird unter Phasenumkehr die organische Phase in Wasser suspendiert.
- 40 Aufgabe der Erfindung war es daher, ein einfacheres, einstufiges Verfahren zur Herstellung von WEPS zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man eine Schmelze eines Styrolpolymerisats mit 3 bis 20 Gew.-% Wasser und 45 einem Emulgierhilfsmittel unter Druck vermischt, die Schmelze in

2

ein unter Druck stehendes Kühlmedium auspreßt und dabei den ausgepreßten und abgekühlten Strang granuliert.

Bevorzugtes Styrolpolymerisat ist Polystyrol, es können aber auch 5 Copolymeren des Styrols mit bis zu 20 Gew.-% an Comonomeren, z.B. Alkylstyrole, Divinylbenzol, Acrylnitril, 1,1-Diphenylethen oder α-Methylstyrol, sowie Mischungen von Styrolpolymerisaten mit bis zu 20 Gew.-% anderer Polymerisate, wie Kautschuk oder Polyphenylenether eingesetzt werden.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßigerweise in einem Extruder durchgeführt, wobei Temperaturen von 180 bis 230°C, vorzugsweise 190 bis 220°C angewandt werden. Das Wasser wird dabei zweckmäßigerverweise über eine Dosierpumpe eingepreßt, bevorzugt in 15 Mengen von 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 8 bis 13 Gew.-%, bezogen auf das Styrolpolymerisat. Das Emulgierhilfsmittel wird in Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 12 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 8 Gew.-% zugesetzt. Emulgierhilfsmittel sind amphiphile organische Verbindungen, die sowohl hydrophile Gruppen, wie 20 Hydroxyl-, Carboxyl- oder Aminreste, als auch hydrophobe Gruppen, wie Alkyl- oder Arylreste tragen. Sie bewirken, daß das Wasser, unterstützt durch die Scherung im Extruder, sich homogen in sehr feinen Tröpfchen in der Schmelze verteilt. Außerdem bewirken sie, daß das Wasser in den fertigen EPS-Perlen nicht ausschwitzen 25 kann, sondern lagerstabil in den Perlen verbleibt.

Das Emulgierhilfsmittel kann direkt als solches zugesetzt werden. Beispiele für geeignete Substanzen sind Salze langkettiger organischer Säuren, wie z.B. das Natriumsalz des Sulfobernstein- 30 säure-di-2-ethylhexylesters, Natrium-bis-(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat, Blockcopolymere aus Polystyrolblöcken und Polystyrolsulfonatblöcken, ferner quartäre Ammoniumalkylsulfonate, oxalkylierte Ammoniumsalze, sowie hydroxylgruppenhaltige Ester aus Fettsäuren oder Fettalkoholen.

35

Das Emulgierhilfsmittel kann auch durch recycelte Polystyrol-Partikelschaumstoffe (EPS-Recyclat) eingebracht werden, die von der EPS-Herstellung her 0,2 bis 2 Gew.-% üblicher Beschichtungsmittel, z.B. Antistatika, Antiverklebungsmittel und/oder Mittel 40 zur Verkürzung der Kühlzeit enthalten. Diese Beschichtungsmittel sind meist ebenfalls amphiphile organische Verbindungen. In diesem Fall kann das Styrolpolymerisat ganz oder teilweise aus EPS-Recyclat bestehen. Bevorzugt wird das EPS-Recyclat in Mengen von 5 bis 50 Gew.-% dem Styrolpolymerisat zugemischt.

45

3

Ferner ist es möglich, das Emulgierhilfsmittel in Form von thermolabilen organischen Verbindungen einzubringen, die bei Extrusionstemperaturen in amphiphile organische Verbindungen zersetzt werden. Beispiele sind Halogenverbindungen, wie

- 5 Hexabromcyclododecan, 1,1,2,2-Tetrabromethan und Chlorparaffin; organische Peroxide, wie Dibenzoylperoxid und Dicumylperoxid; Phosphorverbindungen, wie Arylphosphate.

Es ist zweckmäßig, bei der Extrusion übliche Keimbildner, z.B.

- 10 Talkum oder Polyethylenwachse zuzusetzen, ferner organische Bromverbindungen, wie Hexabromcyclododecan als Flammenschutzmittel, vorzugsweise zusammen mit Flammenschutzsynergisten. In diesem Fall müssen etwas höhere Mengen als üblich, z.B. 0,5 bis 5 Gew.%, zugesetzt werden, da ein Teil der Bromverbindungen bei den hohen
15 Extrusionstemperaturen zerfällt.

Die Temperatur, bei der die Schmelze aus der Düse ausgepreßt wird, sollte höher liegen als die Glastemperatur des Styrol-polymerisats, vorzugsweise im Bereich zwischen 120 und 180°C.

- 20 Damit bei diesen Temperaturen das im Styrolpolymerisat enthaltene Wasser nicht verdampft und ein vorzeitiges Verschäumen bewirkt, muß rasch und unter Druck abgekühlt werden. Dazu wird die Schmelze in ein Kühlmedium, vorzugsweise in ein unter Raumtemperatur und unter einem Druck von 2 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15
25 bar, stehendes Wasserbad eingepreßt. Dort wird der abgekühlte Schmelzstrang granuliert.

Bei der Granulierung entstandene WEPS-Partikel enthalten 2 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Wasser. Ihre Partikelgröße

- 30 beträgt 0,2 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 mm. Sie können mit 110 bis 140°C heißer Luft oder überhitztem Wasserdampf zu Schaumstoffpartikeln geschäumt werden. Ein besonders elegantes Schäumverfahren, welches zu Schaumpartikeln mit sehr niedriger Schüttdichte führt, ist in der Deutschen Patentanmeldung
35 P 198 12 854.1 beschrieben.

Die WEPS-Schaumpartikel können wie herkömmliche EPS-Schaumpartikel zu Schaumstoff-Platten, - Blöcken oder -Formteilen verschweißt werden, die als Isolier- oder Verpackungsmaterialien

- 40 verwendet werden können.

Die in dem Beispiel genannten Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel:

Eine Vormischung aus 25 kg Polystyrol PS 158 K (BASF AG) und 12,5 g Talkum HP 325 wird in einem Zweischneckenextruder (ZSK 30) bei einer Massetemperatur von maximal 220°C aufgeschmolzen. Zu der Schmelze im Extruder wird zusätzlich noch 5 Gew.-% Lutensit A-BO (BASF AG) und 10 Gew.-% Wasser zudosiert. Die aus der Extruderdüse (Düsenter temperatur 160°C) austretende Schmelze wird mittels eines Unterwassergranulators der Firma Gala (USA) granuliert. Die Granulierung wird unter 10 bar Druck durchgeführt. Dieser Druck wird über eine Drossel (Schlauch mit 80 m Länge) erzielt, die zwischen Granulierung und Trockner eingebaut ist. Man erhält ein perlformiges Granulat mit einem mittleren Durchmesser von circa 1,5 mm. (Lutensit A-BO ist das Natriumsalz des Sulfobernsteinsäure-di-2-ethylhexylesters).

Das Granulat wird mit 130°C heißer Luft aufgeschäumt. Dabei expandieren die Perlen auf das 10-fache ihres ursprünglichen Schüttgewichtes von 600 g/l. Die vorgeschaumten Perlen werden anschließend in einem Strom von trockener, 70°C warmer Luft vom Restwasser befreit. Schließlich werden die Perlen in einem konventionellen Vorschäumer für EPS mittels Wasserdampf weiter geschäumt. Nach dreimaligem Schäumen mit Wasserdampf und dazwischenliegender jeweiliger Trocknung von Restwasser erhält man Schaumstoffperlen mit einer Schüttdichte von 10 g/l.

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Wasser als einzigen Treibmittel
5 enthaltenden Styrolpolymerisaten durch Vermischen einer Schmelze des Styrolpolymerisats mit 3 bis 20 Gew.-% Wasser und einem Emulgierhilfsmittel unter Druck, Auspressen der Schmelze in ein unter erhöhtem Druck stehendes Kühlmedium und Granulieren des abgekühlten Strangs.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulgierhilfsmittel in Mengen von 0,1 bis 12 Gew.-% zugesetzt wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulgierhilfsmittel eine amphiphile organische Verbindung ist, die sowohl hydrophile als auch hydrophobe Gruppen trägt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das
20 Vermischen von Styrolpolymerisat mit Wasser und dem Emulgier- hilfsmittel in einem Extruder bei Temperaturen zwischen 180 und 230°C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
25 Schmelze in ein Wasserbad ausgepreßt wird, welches Raumtempe- ratur aufweist und unter Druck von 2 bis 20 bar steht.
6. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten, 2 bis 15 Gew.-% Wasser enthaltenden Styrolpolymerisate zur Herstellung von
30 Schaumstoffen.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte...onal Application No

PCT/EP 99/01841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08J9/16 C08J9/12 B29C44/10 //C08L25/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08J B29C B29B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 96, no. 6, 28 June 1996 (1996-06-28) & JP 08 041236 A (SEKISUI PLASTICS CO LTD), 13 February 1996 (1996-02-13) abstract --- EP 0 305 862 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 8 March 1989 (1989-03-08) claim 1 column 5, line 8 - line 19 -----	1-6
Y		1-6



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

3 August 1999

13/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schlicke, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01841

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 08041236 A	13-02-1996	NONE	
EP 0305862 A	08-03-1989	JP 1110911 A	27-04-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01841

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08J9/16 C08J9/12 B29C44/10 //C08L25/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08J B29C B29B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 96, no. 6, 28. Juni 1996 (1996-06-28) & JP 08 041236 A (SEKISUI PLASTICS CO LTD), 13. Februar 1996 (1996-02-13) Zusammenfassung -----	1-6
Y	EP 0 305 862 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 8. März 1989 (1989-03-08) Anspruch 1 Spalte 5, Zeile 8 - Zeile 19 -----	1-6

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

3. August 1999

13/08/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schlicke, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interr. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01841

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 08041236 A	13-02-1996	KEINE	
EP 0305862 A	08-03-1989	JP 1110911 A	27-04-1989